Über Ketone

des

o-, m- und p-Chlortoluols und des o- und p-Chlorphenetols.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt

einer hohen philosophischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung)

der

Universität Basel

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

von

Eugen Heyl
aus Friedberg (Hessen).

Darmstadt.
C. F. Winter'sche Buchdruckerei.
1896.

Über Ketone

des

o-, m- und p-Chlortoluols und des o- und p-Chlorphenetols.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt

einer hohen philosophischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung)

der

Universität Basel

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

von

Eugen Heyl
aus Friedberg (Hessen).

Darmstadt.
C. F. Winter'sche Buchdruckerei.
1896.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0093

Während rein aromatische Ketone schon in ziemlicher Anzahl dargestellt wurden, sind von den halogensubstituierten rein aromatischen Ketonen bis jetzt nur verhältnismäßig wenige bekannt. Es mag dies wohl zum Teil an der erschwerten Zugänglichkeit solcher Ketone liegen. Für die Darstellung kommen hauptsächlich zwei Bildungsweisen in Betracht: die trockene Destillation der Kalksalze und die Friedel-Crafts'sche Aluminiumchloridreaktion.

Die erstere ist wohl geeignet für die Darstellung des Acetons und Benzophenons, überhaupt für symmetrische Ketone; wendet man aber gemischte Kalksalze an, so vermögen gleichzeitig drei verschiedene Ketone nebeneinander zu entstehen. Destilliert man z. B. essigsauren und benzoësauren Kalk, so wird wohl der Hauptsache nach Acetophenon entstehen, nebenbei treten aber auch Aceton und Benzophenon auf. Die Trennung solcher Körper gleichen Verhaltens wird dann immerhin ihre Schwierigkeiten haben, wenn sie auch im angegebenen Falle noch verhältnismäßig leicht ist, da die Siedepunkte dieser Ketone sehr weit voneinander entfernt sind.

Ob halogensubstituierte Ketone sich durch Kalksalzdestillation erhalten lassen, ist wohl möglich. Bis jetzt sind aber, wie es scheint, immer andere Darstellungsmethoden angewendet worden. Es ist auch sehr fraglich, ob bei der hohen Temperatur, welche zur Bildung der Ketone aus ihren Kalksalzen notwendig ist, der Kalk nicht wieder halogenentziehend wirkt. Auch wäre es nicht unmöglich, daß jene Bildungstemperatur höher

liegt als ihre Zersetzungstemperatur, so daß die eben entstandenen Ketone gleich darauf wieder, zum Teil wenigstens, Zersetzung erleiden. Man hat deshalb auch diese Destillation im Vacuum vorgenommen.

Ein Vorteil der Kalksalzdestillation ist, daß dieselbe anwendbar ist für die Darstellung aliphatischer, aliphatisch-aromatischer und rein aromatischer Ketone, und daß das gleichzeitige Entstehen Isomerer ausgeschlossen ist. Nichtsdestoweniger ist die Destillation der Kalksalze eine sehr wenig einladende Operation.

Einer viel ausgedehnteren Anwendung fähig ist die zweite, von Friedel und Crafts entdeckte, Aluminiumchloridsynthese. Für die Darstellung der Ketone ist sie freilich auf die fettaromatischen und rein aromatischen beschränkt; dagegen können bekanntlich durch sie auch alkylierte Benzole, Di- und Tri-Phenylmethane erhalten werden. Sind die Bedingungen bei der Ketonisierung günstig, so können bei dieser Reaktion isomere Ketone entstehen, deren Trennung dann allerdings Schwierigkeiten haben kann. Das Aluminiumchlorid hat ferner, wie bekannt, neben seiner synthetischen Wirkung auch eine «zersplitternde». Diese macht sich unter anderem bei der Ketonisierung der Phenoläther bemerkbar, indem neben dem Oxalkylketon noch ein Oxyketon entsteht. Die Trennung solcher Ketone ist aber weiter nicht schwierig, da letzteres als Phenolderivat mit freier Hydroxylgruppe in Alkalien sich leicht lösen muß, während ersteres darin unlöslich ist.

Die besten Resultate liefert die Friedel-Crafts'sche Synthese bei Anwendung des Benzols und seiner Homologen, sowie auch ganz besonders der Phenoläther. Halogensubstituierte Benzole reagieren dagegen viel schlechter, nitrierte Kohlenwasserstoffe überhaupt nicht. In den beiden letzteren Fällen hat man sich auch so geholfen, daß man halogenisiertes bezw. nitriertes[1] Säure-

[1] Limpricht. Annal. 286, 306—342.

chlorid in Anwendung brachte. Auch wirkt Benzoylchlorid viel träger ein als die Fettsäurechloride, mit welch' letzteren schon eine Anzahl halogensubstituierter Ketone[1] dargestellt wurden. Daß aber die Aluminiumchloridsynthese auch bei halogenisierten Toluolen und Benzoylchlorid unter geeigneten Bedingungen ganz gute Resultate geben kann, geht aus folgender Arbeit hervor.

Schon im Jahre 1891 hatte Dr. Bayer im Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B. auf Veranlassung des Herrn Professor Claus versucht, aus dem p-Bromtoluol und Benzoylchlorid vermittelst Aluminiumchlorid das p-Bromtoluphenon darzustellen. Bayer erhielt als Produkt ein gelbes, in Alkohol unlösliches Harz, mit dem sich weiter nichts anfangen ließ. Später nahm ich dieselben Versuche auf Wunsch des Herrn Professor Claus wieder auf, ohne aber dabei zu einem wesentlich anderen Resultate zu kommen. Ich verließ deshalb diesen Gegenstand und versuchte zunächst aus dem Ortho-, später auch aus dem Para- und Meta-Chlortoluol die entsprechenden substituierten Toluphenone zu erhalten. Die Darstellung dieser Ketone und ihrer Oxime bildet den Inhalt nachfolgender Arbeit.

Da die Reinigung des aus dem o-Chlortoluol erhaltenen Rohketons ziemliche Schwierigkeit verursachte und sich sehr in die Länge zog, bis der richtige Weg gefunden war, so habe ich gleichzeitig auch versucht, aus dem Ortho- und Para-Clorphenetol mit Acetylchlorid zunächst die entsprechenden Ketone zu gewinnen.

---

[1] Claus. J. p. Ch. N. F. 43, 355 und 46, 20.

o-Chlortolylphenylketon

aus o-Chlortoluol und Benzoylchlorid.

Das Keton wurde auf folgende Weise dargestellt. 20 gr Aluminiumchlorid, die sich in einem etwa $^3/_4$ Liter fassenden Rundkolben befanden, wurden mit ungefähr 60 gr getrocknetem Schwefelkohlenstoff überschichtet. Ferner wurden 10 gr o-Chlortoluol und 10 gr Benzoylchlorid in ca. 20 gr Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung nach und nach dem Aluminiumchlorid zugefügt. Es trat sogleich eine lebhafte Reaktion ein, die aber schon nach kurzer Zeit nachließ und in der Kälte schließlich ganz zum Stillstand kam. Der Kolben wurde nun mit einem Rückflußkühler versehen und die Ketonisierung auf dem Wasserbade so lange fortgeführt, als noch Salzsäure in einigermaßen beträchtlicher Menge entwich, was bei Anwendung der angegebenen Mengen ungefähr 24 Stunden Zeit beanspruchte. Die Schwefelkohlenstofflösung nimmt währenddessen eine dunkelbraune Farbe an.

Viel zweckmäßiger ist es und rascher zum Ziele führend, wie später gefunden wurde, das Aluminiumchlorid nicht in Stücken, sondern als feines Pulver zur Anwendung zu bringen. Die Stücke überziehen sich bald mit der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Doppelverbindung, und diese hindert die weitere Einwirkung.

Das Reaktionsprodukt wurde nun durch Wasser zersetzt und zwar geschah dies so, daß, während der Kolben von außen durch fließendes Wasser gekühlt wurde, vorsichtig mit der Spritzflasche stets nur kleine Mengen von Wasser eingespritzt wurden unter gleichzeitigem tüchtigem Durchschütteln des Kolbeninhaltes.

Unter Zischen und Entweichen von Dämpfen zersetzen sich die Aluminiumchloridverbindungen unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd, welches sich natürlich, zum Teil wenigstens, in der gleichzeitig entstehenden Salzsäure wieder löst. Zum Reaktionsgemisch wurde jetzt etwas rohe Salzsäure zugefügt, um alles Aluminiumhydroxyd in Lösung zu bringen und der Schwefelkohlenstoff dann abdestilliert. Nach Entfernung des letzteren wurde noch einige Zeit, etwa 20 Minuten, Wasserdampf eingeleitet, um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen, das überschüssige Säurechlorid in die Säure zu verwandeln und den unveränderten Kohlenwasserstoff überzutreiben. Es sammelte sich das Keton am Boden des Kolbens an und die überstehende Flüssigkeit konnte leicht abgegossen werden. Sie wurde durch reines Wasser, dem etwas Natronlauge zugefügt war, ersetzt. Nach nochmaligem kurzen Einleiten von Wasserdampf wurde der Kolbeninhalt erkalten lassen und die wässerige Lösung, die allenfalls noch Benzoësäure enthielt, abgegossen.

Das auf diese Weise erhaltene Rohketon, eine schmierige, harzige Masse, wurde zunächst mit Äther, in welchem es leicht löslich ist, aufgenommen und die ätherische Lösung längere Zeit mit Tierkohle und Chlorcalcium gekocht. Weder aus Äther noch aus anderen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzol, Äthyl- und Amylalkohol etc., konnte das Keton krystallisiert erhalten werden. Es schied sich zwar gereinigt als gelblich-weiße Masse in warzenartigen, oft merkwürdigen Gebilden aus, zeigte aber immer harzige Beschaffenheit.

Ich versuchte nun das Keton zu destillieren, um es auf diese Weise rein zu erhalten. Eine kleine Menge in einem Reagenzglase über freier Flamme erhitzt, verwandelte sich in einen farblosen Dampf, der sich an den Wänden wieder zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtete. Da hierbei scheinbar keine Zersetzung eintrat, unterwarf ich nun das Keton in größerer Menge

der Destillation. Bei letzterer Operation stieg das Thermometer sehr rasch und bei 335—337° ging die Hauptmenge des Ketons, etwa 12 gr, über. Das Destillat, zunächst ein farbloses Öl, erstarrte sehr bald zu einer weißen, schwach rosa gefärbten Masse. Es ließ sich nun leicht aus Alkohol umkrystallisieren und schied sich aus einer solchen Lösung in kleinen glänzenden Blättchen ab. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 79—80° (unkorr.). Die Blättchen sind löslich in denselben Mitteln wie das ungereinigte Keton, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

I. 0,2545 Keton ergaben 0,1595 AgCl = 0,0395 Cl.
II. 0,1942 » » 0,1213 » = 0,03011 Cl.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl\,CO\,C_6H_5$:
15,40 % Cl.

Gefunden: I. 15,56 % Cl. II. 15,51 % Cl.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,4093 Keton lieferten durch Verbrennen mit Bleichromat im Sauerstoffstrom:

1,0724 CO_2 = 0,2925 C = 71,4 %.
0,1706 H_2O = 0,0189 H = 4,6 %.

Berechnet:		Gefunden:	
72,8 % C.		71,4 % Cl.	
4,7 % H.		4,6 % H.	
15,4 % Cl.		15,5 % Cl.	

o-Chlortolylphenylketoxim.

Um den Ketoncharakter der oben beschriebenen Verbindung nachzuweisen, versuchte ich dieselbe in das Oxim zu überführen.

Das Keton (1 Mol.) löste ich in Alkohol, fügte eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) und ebenso eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd (etwa 8 Mol.) zu und dann noch so viel Alkohol, daß alles Keton in Lösung blieb. Blieb

jetzt das Gemisch zwei Tage in der Kälte stehen oder wurde es 2—3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, so war die Oximbildung vor sich gegangen. Dieselbe ist vollständig, wenn eine Probe, mit Wasser verdünnt, auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge den entstandenen Niederschlag wieder in Lösung gehen läßt. Ist alles Keton in das Oxim übergegangen, so neutralisiert man mit Salzsäure und dampft den Alkohol ab. Es scheidet sich dann das Oxim als eine ölige Masse ab, die nach längerem Stehen in der Kälte fest wird und nun aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden kann.

0,2415 Oxim ergaben 0,1420 AgCl = 0,03518 Cl.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2145 Oxim ergaben 10,7 ccm Stickstoff bei 16° C. und 752 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl\,C(N \cdot OH)C_6H_5$:

5,70% N.	Gefunden:	5,85% N.
14,52% Cl.		14,56% Cl.

Die Krystalle hatten keinen konstanten Schmelzpunkt, sondern fingen bei 118° an zu erweichen und waren erst bei 135° vollständig geschmolzen. Das Oxim war offenbar keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch, vielleicht isomerer Oxime. Eine Trennung dieser Isomeren wurde zwar versucht, führte aber zu keinem Resultate.

Die Monoketone lassen sich in Bezug auf die Oximbildung in drei Klassen einteilen: 1. In solche Ketone, welche überhaupt keine Oxime zu bilden vermögen, wie z. B. das Mesitylphenylketon; 2. in solche, die nur ein Oxim zu bilden vermögen, wozu, wie es scheint, sämtliche Fettketone und die fett-aromatischen gehören, also Verbindungen der allgemeinen Formeln RCOR und $RCOC_6H_5$ (od. C_6H_4X); 3. in solche, die

zwei isomere Oxime zu liefern vermögen, zu welch letzteren jedenfalls die meisten unsymmetrischen rein aromatischen Ketone gehören.

Dieses Auftreten zweier isomerer Oxime bei letzteren Ketonen beruht nach einer Ansicht nur auf der verschiedenen Lagerung der Atome bezw. Atomgruppen im Raume, also auf rein physikalischer Grundlage; nach einer anderen Ansicht beruht es dagegen auf verschiedener Bindung der Oximgruppe und die Isomerie ist demnach eine wirklich chemische.

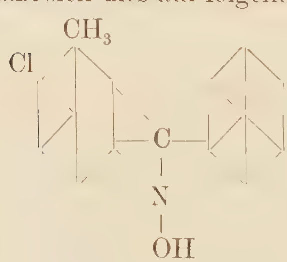
Nach ersterer, von den Stereochemikern vertretenen Ansicht, wäre sonach im o-Chlortolylphenylketoxim einmal die Hydroxylgruppe oder auch nur das Wasserstoffatom derselben dem Chlortolylrest, das andere Mal dem Phenylrest genähert, entsprechend folgenden Formeln:

$$\begin{array}{c} C_6H_3CH_3Cl\,C\,C_6H_5 \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_3CH_3Cl\,C\,C_6H_5 \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

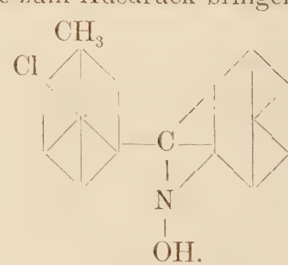
bezw.

$$\begin{array}{c} C_6H_3CH_3Cl\,C\,C_6H_5 \\ \| \\ N \\ | \\ H-O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_3CH_3Cl\,C\,C_6H_5 \\ \| \\ N \\ | \\ O-H. \end{array}$$

Nach der anderen, von Claus[1] vertretenen Ansicht, beruht, wie angegeben, die Isomerie dagegen auf verschiedener Bindung. Mit Hülfe der Claus'schen Diagonalformel läßt sich dies auf folgende Weise zum Ausdruck bringen:



und



Während die erstere (stereochemische) nun durchaus nicht ersehen läßt, warum bei der sogenannten Beckmann'schen Umlagerung der Stickstoff einmal

[1] Claus. J. p. Ch. N. F. 47, 139.

mit dem ersten, das andere Mal mit dem zweiten Rest verbunden bleibt, findet diese Thatsache durch letztere ihre beste Erklärung. Nach Claus bleibt bei dieser Umlagerung der Stickstoff mit demjenigen Kohlenstoff in Bindung, an welchen er schon vorher gekettet war, während die beiden Bindungen des Carbonylkohlenstoffs wieder nach der Mitte des Benzolringes zurückgehen. Wenn daher bei der Ketonisierung des o-Chlortoluols durch das Benzoyl die Parastellung des Chlors besetzt wurde, so mußte auch nach Umlagerung des aus dem Keton erhaltenen Oxims durch Verseifung des Umlagerungsproduktes ein Toluidin erhalten werden, welches die Amidogruppe wieder in Parastellung zum Chlor enthält.

Nach der zuerst angeführten stereochemischen Formel könnte der Stickstoff bei der Umlagerung des Oxims ebenso gut an jeden anderen Kohlenstoff des Benzolringes treten. Man kann allerdings dafür geltend machen, daß der Stickstoff an dasselbe Kohlenstoffatom, welches vorher den Carbonylrest gebunden hielt, schon deshalb treten müsse, eben weil diese Stellung die bevorzugte sei, was auch schon durch das Eintreten der Benzoylgruppe bei der Ketonisierung bewiesen sei.

Umlagerung des Oxims.

Behandelt man Oxime mit konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid, mit Salzsäure in Eisessig oder mit einigen anderen Agentien, so tritt eine Wandlung ein, die man nach ihrem Entdecker als Beckmann'sche Umlagerung bezeichnet: es entstehen aus den Oximen isomere Säureamide.

Demnach mußten, wenn das Oxim des o-Chlortolylphenylketons dieser Umlagerung unterworfen wurde, entweder Chlortoluylsäureanilid oder Benzoësäurechlortoluid, oder beide zu erwarten sein. Diese Umlagerung ergab zugleich die Antwort auf die Frage der Stellung

der — $CO\,C_6H_5$-Gruppe in Bezug auf Chlor und Methyl.

1 Teil Oxim wurde in etwa 5 Teilen reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung ca. 5 Minuten auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und der Niederschlag ohne weiteres Umkrystallisieren verseift. Es geschah dies durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf 150—200°. Nach dreistündigem Erhitzen war die Operation beendet. Nach dem Verdünnen des Rohrinhaltes mit Wasser resultierte eine Lösung, die salzsauren Salze der Basen enthaltend, und ein Niederschlag, aus den Säuren bestehend.

Die salzsaure Lösung, alkalisch gemacht, ergab eine feste, bei 82° schmelzende Base, neben Anilin. Das von Goldschmidt und Hönig[1] dargestellte o-Chlor-m-toluidin $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{Cl}\overset{5}{N}H_2$ hat den Schmelzpunkt 83° und die daraus gewonnene Acetverbindung den Schmelzpunkt 89°. Ich führte daher die Base durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in die Acetverbindung über: dieselbe krystallisierte aus heißem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 89°. Es stimmen sonach die Angaben der Schmelzpunkte der Base und ihrer Acetverbindung, wie auch die Krystallform letzterer mit der gefundenen überein, und es ist somit das Vorhandensein des o-Chlor-m-toluidins $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{Cl}\overset{5}{N}H_2$ als bewiesen zu erachten.

Die alkalische Lösung gab mit Chlorkalklösung intensive Blaufärbung; mit Chlorkalklösung und sehr verdünntem Schwefelammonium Rosafärbung. Beide Reaktionen beweisen die Anwesenheit von Anilin. Durch Äther wurde dieses der wässerigen Lösung entzogen und nachher in die Acetverbindung, durch Kochen der ätherischen Lösung mit etwas Essigsäureanhydrid, über-

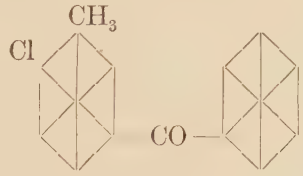
[1] Goldschmidt und Hönig. Be. 20, 199.

führt. Die Acetverbindung zeigte den Schmelzpunkt 114° des Acetanilids.

Der Niederschlag der Säuren wurde zunächst mit kohlensaurem Kalk gekocht und nach dem Filtrieren die Säuren aus ihren Kalksalzen mittelst Salzsäure wieder ausgefällt. Sie wurden dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei die allenfalls vorhandene Benzoësäure, als viel leichter flüchtig mit Wasserdämpfen wie die zu erwartende Chlortoluylsäure, zunächst übergehen mußte. Die nach der Destillation aus dem rückständigen Wasser auskrystallisierende Säure hatte den Schmelzpunkt 202—203°. Sie stimmt hierin mit der von Vollrath[1] dargestellten p-Chlor-m-toluylsäure $C_6H_3 \cdot {}^{3}CH_3 \cdot {}^{4}Cl\,{}^{1}COOH$ überein.

Die überdestillierte Säure hatte einen etwas höheren Schmelzpunkt als die Benzoësäure, was jedenfalls von beigemengter Chlortoluylsäure herrührte.

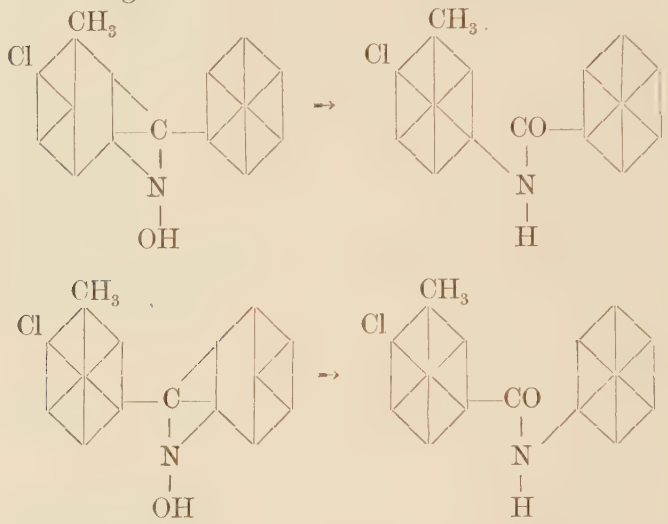
Aus diesen Spaltungsprodukten ergab sich zunächst die Stellung der Benzoylgruppe im Keton; es dominierte sonach bei der Ketonisierung das Chlor, und dem Keton kommt demgemäß folgende Formel zu:



Ferner folgt aber aus der Umlagerung und Spaltung des Oxims, daß dieses entweder in zwei Modifikationen auftritt, wofür auch das innerhalb großer Grenzen erfolgende Schmelzen spricht, da ein einfaches Oxim jedenfalls einen präzisen Schmelzpunkt zeigen würde, oder daß doch nur ein Oxim entstanden war und daß die Umlagerung und Spaltung nach zwei Richtungen verlief.

[1] Vollrath. Annal. 144, 266. Beilstein und Kreusler. Annal. 144, 182. Jacobsen. Be. 18, 1761.

Mit Hülfe der Claus'schen Oximformeln läßt sich die Umlagerung und Spaltung sehr schön zum Ausdruck bringen. Darnach würde sich umlagern:



Im ersteren Falle entsteht also ein Benzoësäurechlortoluid, das durch Spaltung Benzoësäure und o-Chlor-m-toluidin geben mußte, im zweiten Falle ein Chlortoluylsäureanilid, welches in o-Chlor-m-toluylsäure und Anilin gespalten werden mußte. Beides wurde durch die beschriebenen Versuche bewiesen.

Das krystallisierte Oxim zersetzte sich beim Aufbewahren im verschlossenen Glase nach längerer Zeit: Die Masse wurde feucht und zusammenhängend, der Korkstopfen des Gläschens war gebleicht, und beim Öffnen machte sich der Geruch der salpetrigen Säure bemerkbar.

p-Chlortolylphenylketon

aus p-Chlortoluol und Benzoylchlorid.

Nach verschiedenen, mehr oder weniger glücklichen Versuchen stellte ich für die Darstellung dieses und der folgenden Ketone folgende Methode fest:

25 gr p-Chlortoluol und 30 gr Benzoylchlorid werden in ca. 50 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und dann nach und nach 60 gr fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Darauf wurde der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen und das Reaktionsgemisch etwa 3 Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt. Man zersetzt nun mit Wasser, wie bei dem vorhergehenden Keton beschrieben, oder bequemer noch mit viel fein gestoßenem Eis, das in rascher Folge eingetragen wird. Hierauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, etwas rohe Salzsäure zugefügt und durch längeres Einleiten von Wasserdampf das unverändert gebliebene Chlortoluol und die entstandene Benzoësäure übergetrieben. Das Rohketon nimmt man mit Äther auf und kocht die ätherische Lösung unter Zugabe von Tierkohle und Chlorcalcium einige Zeit am Rückflußkühler.

Das nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rohketon ist eine harzige, braune, dickflüssige Masse. Ich versuchte dasselbe bei gewöhnlichem Druck durch Destillation zu reinigen; es trat dabei aber eine Zersetzung ein und der größte Teil verkohlte. Daraufhin unterwarf ich dasselbe der Destillation unter vermindertem Druck. Bei einem Drucke von 15—20 mm

destillierte eine dickflüssige, fast farblose ölige Masse, die auch bei längerem Stehen nicht fest wurde.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

I. 0,4081 Keton ergaben 0,2462 AgCl = 0,06112 Cl.
II. 0,2905 » » 0,1759 » = 0,04367 Cl.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0,1206 Keton ergaben 0,3153 CO_2 = 0,08599 C und
0,0495 H_2O = 0,0055 H.

Berechnet:	Gefunden:
72,89% C.	72,30% C.
15,40% Cl.	14,97; 15,03% Cl.
4,77% H.	4,56% H.

p-Chlortolylphenylketoxim.

Das Oxim stellte ich, wie das des o-Ketons, durch Kochen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat und Ätzkali in alkoholisch-wässeriger Lösung dar. Die Mengenverhältnisse waren auch hier wieder: 1 Mol. Keton, 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 8 Mol. Kalihydrat. Bei 2—3stündigem Erhitzen oder auch bei längerem Stehen in der Kälte ist die Oximbildung beendigt. Aus verdünntem Alkohol wird es in kleinen Kryställchen erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol; ziemlich schwer in verdünnter Natronlauge. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser frisch ausgeschiedenes Oxim löst sich dagegen leicht in verdünnter Natronlauge auf.

0,1962 gr Oxim ergaben 0,1157 AgCl = 0,0287 Cl.
0,1591 gr Oxim ergaben 7,8 ccm Stickstoff bei 18° C. und 753 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
14,52% Cl.	14,63% Cl.
5,70% N.	5,72% N.

Auch dieses Oxim hatte wieder keinen konstanten Schmelzpunkt; es fing etwas oberhalb 100° an zu erweichen, war aber erst gegen 130° geschmolzen. Es

lag also auch hier offenbar wieder ein Gemisch Isomerer vor.

Umlagerung des Oxims.

Die Umlagerung dieses Oxims wollte mit Schwefelsäure nicht gelingen; entweder blieb das Oxim unverändert oder es trat überhaupt eine Spaltung ein. Ich bewerkstelligte daher die Umlagerung mit Phosphorpentachlorid und zwar auf folgende Art:

1 Mol. Oxim löste ich in wasser- und alkoholfreiem Äther auf und trug nach und nach etwas mehr als 1 Mol. fein zerriebenes Phosphorpentachlorid ein. Es findet in der Kälte eine ziemlich lebhafte Reaktion statt, was an dem Entwickeln von Salzsäure und dem selbständigen Erwärmen der ätherischen Lösung erkennbar ist. Die Reaktion verläuft jedenfalls nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3CH_3ClCN\cdot OH_1C_6H_5 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_3CH_3ClCN\cdot ClC_6H_5.$$

Letzteres Chlorid bleibt nach dem Verdunsten des Äthers als Öl zurück und wird mit Wasser zersetzt, was durch mehrmaliges Aufkochen leicht geschieht. Die Umsetzung vollzieht sich dann nach nachstehender Gleichung:

$$C_6H_3CH_3ClCNClC_6H_5 + H_2O \rightarrow \begin{cases} C_6H_3CH_3ClCONHC_6H_5 \\ C_6H_3CH_3ClNHCOC_6H_5. \end{cases} + HCl.$$

Auch das Umlagerungsprodukt hatte, wie vorauszusehen war, keinen konstanten Schmelzpunkt; es begann bei 122° zu erweichen und war erst bei 130° vollständig geschmolzen. Ohne weitere Trennungsversuche damit zu unternehmen, unterwarf ich dasselbe gleich der Verseifung durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr bei 150—180°.

Die salzsaure Lösung der Basen ergab durch Neutralisieren bezw. Übersättigen mit Alkali einen blättrigen Niederschlag vom Schmelzpunkt 28°. Derselbe wurde in Eisessig gelöst, mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und einige Zeit am Steigrohr gekocht. Die dadurch erhaltene Acetverbindung hatte, aus Wasser krystallisiert, den Schmelzpunkt 96°. Gattermann[1] und Kaiser sowohl, wie auch Goldschmidt[2] und Hönig geben den Schmelzpunkt des von ihnen dargestellten p-Chlor-m-toluidins ($\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{4}{C}l$) zu 29—30° und denjenigen der Acetverbindung desselben zu 96° (unkorr.) an. Das zweite noch mögliche Amido-p-chlortoluol[3] ($\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}H_2 \cdot \overset{4}{C}l$) hat den Schmelzpunkt 21—22° und seine Acetverbindung 139—140° (unkorr.). Sonach mußte durch Spaltung des umgelagerten Oxims erstere Base entstanden sein.

Die alkalische Lösung gab wieder mit Chlorkalklösung intensive Violettfärbung und außerdem die Jacquemin'sche Reaktion.

Die Säuren wurden mit Wasserdampf destilliert. Die im Rückstande bleibende Säure hatte, sowohl durch Überführen in das Kalksalz, als auch durch Sublimation gereinigt, den Schmelzpunkt 149°. Obiger Base nach mußte sie die a. o-Chlor-m-toluylsäure ($\overset{1}{C}OOH\,\overset{2}{C}l\,\overset{5}{C}H_3$) sein. Ihr Kalksalz ist verhältnismäßig leicht löslich. Von den in Betracht kommenden zwei Toluylsäuren ist bis jetzt nur die a.m-Chlor-o-toluylsäure[4] ($\overset{1}{C}OOH \cdot \overset{2}{C}H_3\,\overset{5}{C}l$) bekannt, deren Schmelzpunkt zu 166° (unkorr.) angegeben wird und deren Kalksalz auch in heißem Wasser schwer löslich ist.

Die Säure des Destillates erwies sich als Benzoësäure.

---

[1] Gattermann und Kaiser. Be. 18, 2601.
[2] Goldschmidt und Hönig. Be. 19, 2442.
[3] Goldschmidt und Hönig. Ebd. 2441.
[4] Claus und Wieland. J. p. Ch. 46, 27.

Spaltung des Oxims mittelst konz. Schwefelsäure.

Erhitzt man das Oxim mit der etwa fünffachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure ungefähr eine Stunde auf 150°, so tritt Umlagerung und zugleich Spaltung ein. Es beginnt alsbald eine Substanz aus der heißen Säure zu sublimieren und sich an den kälteren Gefäßwänden abzusetzen. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist 158°. Nach einer Stunde unterbricht man das Erhitzen und gießt nach dem Erkalten die Schwefelsäure auf Eis. Es scheidet sich hierbei eine in kohlensaurem Natron bezw. Ammoniak lösliche Verbindung ab, die aus diesen Lösungen wieder durch Mineralsäuren ausgeschieden wird. Es liegt demnach eine Säure vor.

Dieselbe mußte, da sie, wie der qualitative Nachweis ergab, weder Schwefel noch Stickstoff enthielt, als Chlortoluylsäure aufgefaßt werden. Sie stimmte auch mit der aus dem Oxim durch Umlagerung und Spaltung erhaltenen im Schmelzpunkt überein. Um sicher zu gehen, oxidierte ich die Säure mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und erhielt so eine Chlorphtalsäure, aus welcher dann das Chlor durch Natriumamalgam entfernt wurde. Es resultierte die Isophtalsäure, was durch den oberhalb 300° liegenden Schmelzpunkt (im Gegensatz zur o-Phtalsäure) und durch die leichte Löslichkeit ihres Bariumsalzes (im Gegensatz zur o-Phtalsäure und Terephtalsäure), sowie durch die Barytbestimmung sich ergab.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronhydrat alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein basisches Öl, das, in geringer Menge in Wasser gelöst, mit Chlorkalk wieder die bekannte Anilinreaktion gab. Das Öl wurde mit Benzol aufgenommen, zur Bildung der Acetverbindung mit Essigsäureanhydrid versetzt, einige Zeit

am Steigrohr gekocht und das Benzol dann abgedunstet. Der Rückstand erstarrte im Exsiccator, über Ätzkali gestellt, sehr bald und wurde dann aus Wasser umkrystallisiert. Durch den Schmelzpunkt wurde er als Acetanilid erkannt.

Weder Benzoësäure noch Chlortoluidin konnte ich in diesem Falle nachweisen.

Spaltung des Ketons mit konz. Schwefelsäure.

Erhitzt man 1 Teil Keton mit ca. 5 Teilen reiner konz. Schwefelsäure während einer Stunde im Paraffinbade auf 170—175°, so tritt eine Spaltung ein und man erhält einerseits eine Carbonsäure, andererseits eine Sulfonsäure. Gießt man nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt auf Eis, so erhält man eine Lösung, die Sulfonsäure enthaltend, und einen aus der Carbonsäure und verkohlten Substanzen bestehenden Niederschlag.

Zur Reinigung führte ich den so erhaltenen Niederschlag zunächst durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz über und schied ihn aus diesem durch Mineralsäure wieder ab. Nach dem Absaugen und Trocknen unterwarf ich noch einen Teil der Sublimation. Der Schmelzpunkt des Sublimates war 121°. Sonach war einerseits wieder Benzoësäure entstanden.

Das Filtrat neutralisierte ich mit Baryumcarbonat, filtrierte heiß vom schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryt ab und dampfte nun das Filtrat, welches das Baryumsalz der Sulfonsäure enthalten mußte, zunächst auf einen kleinen Teil ein. Darauf fügte ich, solange noch ein Niederschlag entstand, eine Lösung von schwefelsaurem Natron zu und erhielt so das Natronsalz der Sulfonsäure neben schwefelsaurem Baryt. Von letzterem filtrierte ich ab und dampfte die Lösung des Natronsalzes vollständig zur Trockne.

Da die Sulfonsäuren als solche schwer zu charakterisieren sind, so ist es zweckmäßig, die Amide der-

selben darzustellen, die dann durch ihren Schmelzpunkt und ihre Krystallform leichter zu kennzeichnen sind. Zu dem Ende rieb ich das vollkommen trockene Natronsalz mit der nötigen Menge Phosphorpentachlorid zusammen, um zunächst das Chlorid und aus diesem das Amid zu erhalten. Sehr bald tritt Reaktion ein, das Gemisch erwärmt sich bedeutend und wird breiartig. Nach dem Erkalten übergoß ich mit Chloroform und schüttelte tüchtig durch. Zugleich fügte ich etwas Eis zu, um das gebildete Phosphoroxychlorid, sowie das etwa überschüssige Phosphorpentachlorid zu zerstören. Das entstandene Sulfonsäurechlorid geht in das Chloroform, welches vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. In die Lösung leitet man nun Ammoniakgas ein, wobei sich das Chlorid zum Amid umsetzt und sich Salmiak abscheidet. Von letzterem saugt man gut ab, wäscht mehrmals mit Chloroform nach, verdampft das Chloroform und krystallisiert den Rückstand aus kochendem Wasser um. Das so erhaltene Chlortoluolsulfonsäureamid hatte den Schmelzpunkt 139—140°.

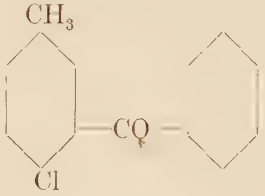
Das von Heffter[1] dargestellte p-Chlortoluol-o-sulfamid ($\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{S}O_2NH_2 \cdot \overset{4}{C}l$) hat den Schmelzpunkt 138°. Da aber hier kein genügender Beweis für die Identität der beiden Sulfamide vorlag, wurde das p-Chlortoluol-m-sulfamid ($\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{S}O_2NH_2 \cdot \overset{4}{C}l$) aus dem p-Toluidin durch Sulfonieren und Austauschen der Amidogruppe durch Chlor vermittelst der Diazoverbindung und Überführen der erhaltenen Sulfonsäure in das Amid dargestellt. Gleichzeitig wurde die Amidogruppe in der Sulfonsäure durch Wasserstoff ersetzt und so die genau bekannte m-Toluolsulfonsäure erhalten, so daß kein Zweifel an der Meta- bezw. Orthostellung der Sulfongruppe zum Methyl bezw. Chlor bestehen konnte.

---

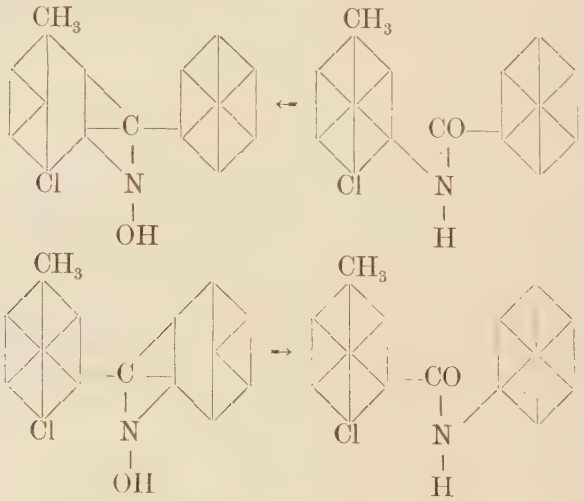
[1] Heffter. Annal. 221, 209.

Dieses p-Chlortoluol-m-sulfamid ($\overset{1}{CH_3}\cdot\overset{3}{SO_2}NH\cdot\overset{4}{Cl}$) hatte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 140—141° (unkorr.). Es konnte darnach das durch Spaltung des Ketons entstandene Sulfamid sowohl das eine wie das andere sein und war hierdurch kein genügender Beweis für die Stellung der Sulfogruppe resp. der Benzoylgruppe im Keton erbracht.

Aus der Spaltung des Oxims mit konzentrierter Schwefelsäure sowohl, wie auch aus den verseiften Umlagerungsprodukten ergab sich wieder, daß bei der Ketonisierung die orientierende Wirkung des Chlors die dominierende war. Demgemäß kommt dem Keton folgende Konstitutionsformel zu:



dem Oxim aber und seinen Umlagerungsprodukten, wenn man die Claus'schen Formulierungen in Anwendung bringt, folgende:



An dem Oxim des o-Brombenzophenon machten Cathcart und V. Meyer[1] zuerst die Entdeckung, daß dasselbe, in alkalischer Lösung gekocht, außerordentlich leicht Bromwasserstoff abspaltet und in eine Verbindung übergeht, der der Name «Indoxazen» oder «Benzisoxazol» gegeben wurde. Dieselbe zeichnete sich durch ihre Beständigkeit und durch ihr Krystallisationsvermögen aus. In neuerer Zeit wurden aus den o-halogensubstituierten Ketoximen noch mehr solcher Indoxazene dargestellt.[2] Am leichtesten entstehen sie aus den o-Jodverbindungen, am schwierigsten aus den o-Chlorketoximen. Aber auch aus dem o-Nitrobenzophenonoxim wurde durch Abspaltung von HNO_2 ein solches Benzisoxazol erhalten.

Es war daher interessant zu prüfen, ob das Oxim aus dem p-Chlortolylphenylketon, welches, wie oben nachgewiesen, ebenfalls zur Ketongruppe benachbartes Chlor enthält, auch jene Halogenwasserstoffabspaltung zeigte. Zu dem Zwecke erhitzte ich 1 gr Oxim mit ca. 15 ccm 30% alkoholischer Kalilauge 30 Stunden am Rückflußkühler auf Siedetemperatur. Während dieser Zeit nahm ich hie und da Tropfen der Lösung, verdünnte mit Wasser und prüfte das sich dabei Ausscheidende auf seine Löslichkeit in verdünnter wässeriger Natronlauge. Das Indoxazen dürfte in letzterer nicht mehr löslich sein.

Nach der angegebenen Zeit neutralisierte ich mit Salpetersäure, dampfte den Alkohol ab und schüttelte, nach dem Versetzen mit Wasser, mit Äther aus. Aus dem vom Äther getrennten Wasser konnte, nach dem

[1] Cathcart und V. Meyer. Be. 26, 1253.

[2] S. Be. 27, 1452; 28, 1872 und R. 290.

Ansäuren mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Silber Chlorsilber gefüllt werden. Es war demnach eine Abspaltung von Chlorwasserstoff thatsächlich vor sich gegangen.

Die ätherische Lösung dampfte ich vollkommen ein und zog den Rückstand so lange mit verdünnter Natronlauge aus, als noch etwas in dieselbe überging, um alles unveränderte Oxim zu entfernen.

Der nach dem Ausziehen verbleibende Rückstand, eine zähflüssige Masse, konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, und seine Menge war viel zu gering, um irgend welche Untersuchung damit anzustellen. Er erwies sich als stickstoffhaltig, aber halogenfrei.

Es scheint demnach die Abspaltung von Chlorwasserstoff bei diesem Oxim nur schwierig, vielleicht nur unter weiter gehender Zersetzung vor sich zu gehen.

m-Chlortolylphenylketon

aus m-Chlortoluol und Benzoylchlorid.

Dieses Keton stellte ich auf dieselbe Weise wieder dar wie das vorhergehende. Zur Anwendung gelangten 25 gr m-Chlortoluol, 60 gr Aluminiumchlorid und 30 gr Benzoylchlorid und als Verdünnungsmittel wieder Schwefelkohlenstoff. Das Rohketon konnte direkt der Destillation unterworfen werden. Das Thermometer stieg dabei ziemlich rasch und bei 325—328° ging der Hauptanteil über. Das Destillat war ein gelbliches Öl, welches aber im Verlauf einiger Tage vollständig erstarrte. Die Ausbeute an diesem Keton war eine verhältnismäßig gute und betrug ca. 60% der theoretisch berechneten.

I. 0,4898 Keton ergaben 0,3100 AgCl = 0,0769 Cl.
II. 0,2564 » » 0,1593 » = 0,03941 Cl.

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

0,3294 gr Keton ergaben 0,8754 CO_2 = 0,2387 C.
und 0,1438 H_2O = 0,01597 H.

Berechnet für $C_6H_3CH_3ClCOC_6H_5$:	Gefunden:
72,89% C.	72,46% C.
15,40% Cl.	15,40% Cl.
4,77% H.	4,87% H.
6,94% O.	(Rest) 6,94% O.
100,00	99,67

Alle Versuche, das erstarrte Keton aus irgend einem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten, schlugen fehl. Aus Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther und einigen anderen Lösungsmitteln schied sich das Keton überhaupt nicht aus,

sondern blieb, wenn alles Lösungsmittel verdunstet war, als ölige Masse zurück. Aus verdünntem Alkohol und verdünntem Eisessig schied es sich bei einer gewissen Konzentration ebenfalls ölig ab.

m-Chlortolylphenylketoxim.

Das Oxim wurde wieder aus dem Keton erhalten durch Kochen einer alkoholisch-wässerigen Lösung desselben mit Hydroxylaminchlorhydrat und Ätzkali. Die verwendeten Mengen waren wieder 1 Mol. Keton auf 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 8 Mol. Kalihydrat.

Dieses Oxim hatte noch viel weniger einen bestimmten Schmelzpunkt als die beiden vorhergehenden. Es fing bei etwa 110° zu erweichen an und ist erst gegen 135° geschmolzen.

0,2538 Oxim ergaben 0,1487 AgCl = 0,03691 Cl.

Berechnet:	Gefunden:
14,46% Cl.	14,54% Cl.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,4821 gr Oxim ergaben 23,4 ccm Stickstoff bei 742 mm Barometerstand und 12° C.

Berechnet:	Gefunden:
5,70% N.	5,78% N.

Aus der Umlagerung dieses Oxims, die wieder mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung bewirkt wurde, und aus der Verseifung des Umlagerungsproduktes ergab sich nun, daß diesmal nicht nur zwei, sondern sogar vier Isomere vorlagen. Es waren eben bei der Ketonisierung schon zwei isomere Ketone entstanden, von denen jedes wieder zwei isomere Oxime bildete.

Da die Ketone innerhalb drei Grade überdestilliert waren, so konnte durch Destillation eine Trennung natürlich nicht erzielt werden. Andererseits war aber auch durch Krystallisation die Trennung nicht zu bewerkstelligen, da, wie schon oben angegeben, die Ketone überhaupt nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Das Destillat war zwar, wie bereits bemerkt, vollständig erstarrt, trotzdem war es jedoch mit öliger Flüssigkeit durchsetzt. Da letztere allenfalls das eine Keton sein konnte, preßte ich das zerstoßene Keton so lange zwischen Filtrierpapier ab, als noch etwas von letzterem aufgenommen wurde. Das Filtrierpapier wurde nachher in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine geringe Menge (etwas über 2 gr) eines dunklen Öles zurück, das ich direkt zur Oximbildung zu verwenden suchte, was auch gelang.

Ohne das Oxim durch etwaige Krystallisation weiter zu reinigen, unterwarf ich dasselbe der Beckmann'schen Umlagerung. Das vollkommen trockene Oxim wurde wieder in reinem trockenem Äther gelöst und mit etwas mehr als der nötigen Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit Wasser wurde das erhaltene Umlagerungsprodukt durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr verseift. Die dabei entstandenen Säuren wurden der Destillation mit Wasserdampf unterworfen zum Zwecke der Reinigung und allenfalls zur Trennung der zu erwartenden Chlortoluylsäure von der Benzoësäure. Leider destillierten aber beide Säuren und war mit jenem erprobten Trennungsmittel in diesem Falle nichts zu erreichen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure oder Säuren war 153°. Der Schmelzpunkt der p-Chlor-o-toluylsäure ($\overset{1}{C}OOH \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}l$) wird zu 170° bezw. 172° angegeben. Darnach konnte die von mir erhaltene Säure diese sein und ihr Schmelzpunkt durch irgend eine Verunreinigung, vielleicht durch etwas beigemengte Benzoësäure, bedingt sein.

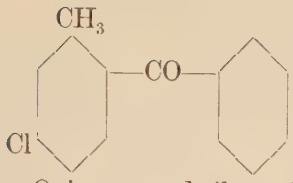
Die salzsaure Lösung der Basen wurde, nachdem Alkali im Überschuß zugesetzt war, mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben

die Basen als ölige Flüssigkeiten zurück. Ich setzte denselben so lange tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis eine deutlich saure Reaktion eintrat. Hierbei schied sich das salzsaure Salz der einen Base in kleinen rötlich glänzenden Blättchen ab, während das der anderen in Lösung blieb. Die Blättchen wurden abgesaugt und mehrmals mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Aus ihrem salzsauren Salz wurde nun die Base durch Alkali wieder in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und in ihre Acetverbindung überführt. Letztere, aus heißem Wasser krystallisiert, schmolz bei 140° (unkorr.). Lellmann und Klotz[1] haben das m-Chlor-o-toluidin und seine Derivate zuerst dargestellt. Sie beschreiben das salzsaure Salz der Base als rötlich-glänzende Blättchen bildend und in Wasser schwer löslich. Für die aus Alkohol krystallisierte Acetverbindung geben sie den Schmelzpunkt 140° an. Da diese Angaben sich mit den von mir gemachten vollständig decken, so ist also das Vorhandensein dieser Base bewiesen.

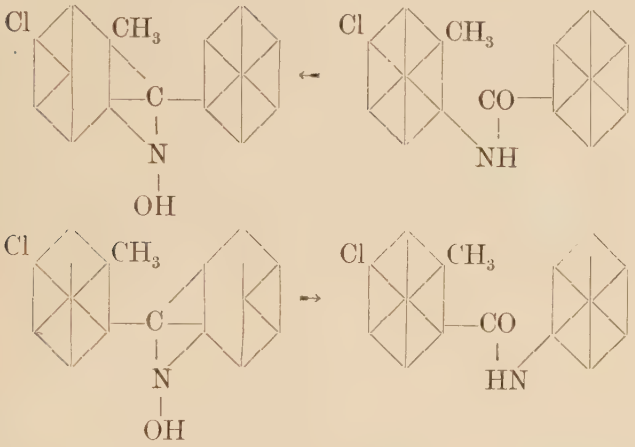
Das zweite, in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz, mußte demnach salzsaures Anilin sein. Nachdem die Lösung wieder alkalisch gemacht war, konnte durch Chlorkalk die Violettfärbung, durch Chlorkalk und sehr verdünntes Schwefelammon die Rosafärbung leicht hervorgerufen werden. Überdieß wurde die Base noch acetiliert und so das Acetanilid erhalten.

Wenn nun auch die durch Spaltung des Umlagerungsproduktes des Oxims erhaltenen Säuren nicht genau zu bestimmen waren, so ist doch durch das Vorhandensein obiger zwei Basen das thatsächliche Bestehen dieses einen Ketons samt seinen zwei isomeren Oximen genügend bewiesen. Diesem Keton kommt daher folgende Konstitutionsformel zu:

[1] Lellmann und Klotz. Annal. 231, 317.



Den beiden Oximen und ihren Umlagerungsprodukten folgende:



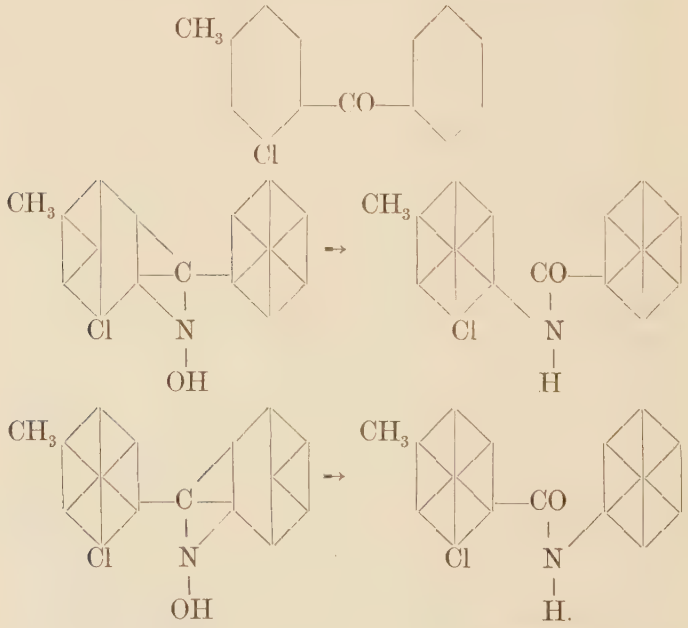
Das durch Abpressen vom anhängenden Öl möglichst befreite zweite Keton wurde nun ebenfalls nochmals in das Oxim verwandelt und auch dieses der Beckmann'schen Umlagerung mittelst Phosphorpentachlorid unterworfen. Die durch Verseifung des Umlagerungsproduktes erhaltenen Säuren wurden zunächst wieder mit Wasserdampf behandelt. Hierbei blieb eine Säure, als nur schwer flüchtig, zurück. Sie wurde von etwas anhängendem Harz durch Überführen ins Kalksalz und Wiederausfällen gereinigt. Sie schmolz dann bei 149—150°. Sie stimmt in ihrem Schmelzpunkt, ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, ihrer geringen Flüchtigkeit mit Wasserdampf und ihrer Leichtlöslichkeit in Benzol vollkommen mit der von Fileti und Crosa[1] dargestellten o-Chlor-p-toluylsäure ($\overset{1}{COOH} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{4}{CH_3}$) überein.

[1] Fileti und Crosa. Gazetta chimica 16, 290.

Die im überdestillierten Wasser enthaltene Säure erwies sich als Benzoësäure.

Durch die beiden Säuren ist das Bestehen des zweiten Ketons und seiner Oxime genügend bewiesen. Eine Trennung der bei der Spaltung des Oxims resultierenden Basen wird nur möglich sein, wenn eine beträchtliche Menge derselben zu Gebote steht. Sie stimmen in ihren Eigenschaften ziemlich überein und ebenso haben ihre Acetverbindungen fast den gleichen Schmelzpunkt: Acetanilid 114°; Acet-m-chlor-p-toluid ($\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}l \cdot \overset{4}{N}H_2$) 114 bis 115°.[1]

Es kommen daher diesem letzteren Keton und seinen beiden Oximen mit ihren Umlagerungsprodukten folgende Konstitutionsformeln zu:



Das ganze, bei 325—328° übergegangene Keton bestand fast nur aus diesem letzteren; von ersterem waren, wie oben angegeben, nur ungefähr 2,5 gr ent-

[1] Lellmann und Klotz. Annal. 231, 310.

standen. Allerdings ist die angewandte Trennung durch Abpressen ja nur eine sehr mangelhafte und wird daher letzterem Keton immer noch ein geringer Anteil des ersteren beigemengt sein. Auch dieses abgepreßte Keton aus irgend einem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten, wollte mir nicht gelingen.

Das Oxim dieses letzteren Ketons wurde ebenfalls mit einer 30% alkoholischen Kalilauge ca. 40 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde wieder mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Lösung fiel auf Zusatz von salpetersaurem Silber wieder Chlorsilber aus. Es war also auch hier wieder ein Teil des Chlors abgespalten worden. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand wieder so lange mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, als noch etwas in diese überging. Der nun verbleibende Rückstand erwies sich wieder als stickstoffhaltig aber halogenfrei. Er war ein Öl, das selbst bei längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte. Leider war die Menge desselben für eine nähere Untersuchung viel zu gering; das Darstellen einer größeren Menge wäre dagegen sehr zeitraubend.

Da durch den Eintritt von CH_3 in die Alkylbenzole der Siedepunkt um etwa 24—30° steigt, so sollte man auch annehmen, daß durch den Eintritt von CH_3 in das Indoxazen der Schmelzpunkt desselben erhöht wird. Da nun das Indoxazen bei 84° schmilzt und es sich ferner, wie auch die anderen bis jetzt bekannten, durch seine Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, so wird es dadurch sehr zweifelhaft, ob der obengenannte stickstoffhaltige und halogenfreie Körper wirklich eine solche Verbindung ist.

Merkwürdig ist es, daß bei der Benzoylierung des m-Chlortoluols das Chlor hauptsächlich in Orthostellung und nur wenig in Parastellung orientiert. Da Chlor

und Methyl in Para- bezw. Orthostellung orientieren, mußte bei dem o-Chlortoluol und dem p-Chlortoluol bei der Ketonisierung ein Substituend die Oberhand behalten und zwar war es, wie nachgewiesen, das Chlor.[1] Bei dem m-Chlortoluol dagegen konnten sie ihre orientierenden Wirkungen auf zwei Punkte konzentrieren und waren darnach zwei Ketone möglich.

p-Bromtolylphenylketon.

Dieses Keton versuchte ich auf dieselbe Weise aus p-Bromtoluol und Benzoylchlorid darzustellen, wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Das Reaktionsprodukt war eine braune, dickflüssige Masse. Durch Destillation, die im Vacuum vorgenommen wurde, erhielt ich eine hellgelbe ölige Flüssigkeit, die innerhalb großer Grenzen überging. Durch Fraktionieren konnte ich aus derselben keinen einheitlichen Körper gewinnen, da das Thermometer stetig stieg. Es entwickelten sich auch bei der Destillation stechend riechende Dämpfe, die jedenfalls von sich abspaltendem Bromwasserstoff herrührten. Die Analyse ergab zwar zwei übereinstimmende Resultate, aber zu geringen Bromgehalt:

I. 0,2621 gr Substanz ergaben 0,1586 AgCl = 0,0674 Br.
II. 0,3256 » » » 0,1972 » = 0,0839 Br.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CO\, C_6H_5$: 29,09 % Br.
Gefunden: I. 25,7 % Br. II. 25,7 % Br.

Ein Oxim konnte aus dieser Substanz nicht erhalten werden, und sie scheint demnach überhaupt kein Keton zu sein. Die Versuche wurden deshalb aufgegeben.

[1] Auch bei Anwendung von Fettsäurechloriden tritt der Säurerest in p-Stellung zum Chlor. Vgl. Claus. J. p. Ch. N. F. 43, 355 und 46, 20.

o-Chlorphenetolmethylketon

aus o-Chlorphenetol und Acetylchlorid.

Bekanntlich reagieren die Phenoläther, wie Gattermann[1] gefunden hat, bedeutend leichter mit Säurechloriden unter Vermittlung von Aluminiumchlorid als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Es war daher von Interesse zu erfahren, ob die halogensubstituierten Phenoläther sich ebenfalls leichter ketonisieren lassen als die halogenisierten Kohlenwasserstoffe. Ich unternahm es daher aus dem Ortho- und Para-Chlorphenetol zunächst mit Acetylchlorid die entsprechenden Ketone darzustellen.

Was zunächst die Darstellung des Ortho- und Para-Chlorphenetols betrifft, so geschieht dieselbe sehr einfach auf folgende Weise: 1 Mol. Chlorphenol wird in der etwa gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst, 1 Mol. Kalihydrat zugefügt, und nach dem Lösen des letzteren und Wiederabkühlen der dabei sich stark erhitzenden Flüssigkeit ca. 1,5 Mol. Bromäthyl zugegeben. Man bringt den Kolben nun an einen Rückflußkühler, dessen anderes Ende mit einer zweimal recktwinklig gebogenen Glasröhre versehen ist, welche in einen schmalen Standcylinder taucht. Letzterer ist ungefähr 150 mm hoch mit Quecksilber angefüllt. Man erwärmt im Anfange sehr mäßig, um der sich ausdehnenden Luft Zeit zu lassen, durch das Quecksilber zu entweichen. Wird nämlich zu stark erwärmt, so tritt die Luft so heftig aus, daß dabei ein Teil des Quecksilbers aus dem Gefäße geschleudert wird. Ist alle Luft entfernt, d. h.

[1] Gattermann. Be. 23, 1199.

entweichen keine Blasen mehr, so steht die Flüssigkeit im Kolben unter einem Überdruck von ca. 200 mm und die Ätherbildung geht jetzt viel schneller von statten als bei gewöhnlichem Druck. Hat man einige Stunden erhitzt, so gießt man die Lösung vom ausgeschiedenen Bromkalium ab, dampft den Alkohol ab und fraktioniert den Rückstand.

o-Chlorphenetol und Acetylchorid reagieren unter Vermittlung von Aluminiumchlorid viel heftiger miteinander als Chlortoluol und Säurechlorid. Die Darstellung dieses Ketones geschah nach der bei dem p-Chlortolylphenylketon beschriebenen. Nur wandte ich auf 1 Mol. Phenoläther ungefähr 2 Mol. Acetylchlorid an, da dieses viel flüchtiger ist als Benzoylchlorid. Aluminiumchlorid wurde dem Gewichte nach doppelt so viel zur Anwendung gebracht als Phenoläther. War alles Aluminiumchlorid eingetragen, so blieb das Reaktionsgemisch ungefähr 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem es nur hier und da einmal durchgeschüttelt wurde. Dann wurde es noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Wasser oder Eis, Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Einleiten von Wasserdampf, wurde das Rohketon mehrmals mit heißem Wasser durchgeschüttelt, um alles Aluminiumchlorid und noch allenfalls vorhandene Salz- und Essigsäure zu entfernen. Nach dem Erkalten war das Keton vollständig erstarrt zu einem harzigen Kuchen. Durch Lösen desselben in Alkohol und Auskrystallisieren wurde es rein erhalten. Der Schmelzpunkt ist 80—81°. Das o-Chlorphenetolmethylketon ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform; unlöslich in Natronlauge. Eine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3170 gr Keton ergaben 0,2286 AgCl = 0,05674 Cl.

Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)Cl\,CO\,CH_3$:

17,88% Cl. Gefunden: 17,89% Cl.

o-Chlorphenetolmethylketoxim.

Die Darstellung dieses Oxims geschah wieder in stark alkalischer Lösung. Man kann es aber auch erhalten durch Kochen einer alkoholisch-wässerigen Lösung von je 1 Mol. Keton und Hydroxylaminchlorhydrat und $^1/_2$ Mol. kohlensaurem Natron. Aus Alkohol umkrystallisiert hinterbleibt das Oxim als eine weiße, aus verfilzten Nadeln bestehende Masse. Sein Schmelzpunkt ist 121° (unkorr.).

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und verdünnter Natronlauge. Es giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

I. 0,1027 gr Oxim gaben 0,0718 AgCl = 0,01782 Cl.
II. 0,1383 » » » 0,0959 » = 0,02378 Cl.

Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)ClC(NOH)CH_3$:
16,63% Cl. Gefunden: I. 17,36% Cl.
II. 17,2 % Cl.

Hydrazon des o-Chlorphenetolmethylketons.

Die Hydrazinverbindungen der Ketone können auf verschiedene Art und Weise erhalten werden. Die Darstellung dieses Hydrazons und der folgenden geschah in der Weise, daß 1 gr Keton in ungefähr 3 ccm Eisessig gelöst wurde, etwas Wasser zugefügt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dieser Zeit wurde mit ziemlich viel Wasser versetzt, um das gebildete Hydrazon abzuscheiden und dann noch einige Zeit erwärmt. Es sammelte sich das Hydrazon als eine geschmolzene Masse am Boden an und erstarrte dann zu einem harzigen Kuchen. Derselbe wurde mehrmals mit Wasser abgespült, um alle Essigsäure zu entfernen und zur Krystallisation in Alkohol gelöst. Der Schmelzpunkt des Hydrazons ist 126° (unkorr.).

0,2114 gr Hydrazon ergaben 0,1075 AgCl = 0,02669 Cl.

Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)ClC(N\text{-}NHC_6H_5)CH_3$:
12,3% Cl. Gefunden: 12,6% Cl.

Von einem Nachweis der Stellung der Acetylgruppe in Bezug auf Chlor und Oxäthyl wurde in diesem Falle abgesehen. Der einfachste Weg, diesen Stellungsnachweis zu liefern, ist jedenfalls die Oxydation des Ketons zur entsprechenden Carbonsäure. Ohne Zweifel geht bei der Ketonisierung des o-Chlorphenetols das Acetyl entweder in Parastellung zum Chlor oder zum Oxäthyl und in keine andere Stellung. Es wäre also in diesem Falle entweder die m-Chlor-p-oxybenzoesäure (COOH bei 1) bezw. deren Äthyläther oder die p-Chlor-m-oxybenzoesäure (COOH bei 1) bezw. [illegible] Verbindungen ist aber nur die m-Chlor-p-oxybenzoesäure bekannt, für welche aber nur drei verschiedene Schmelzpunkte (169—170°; 187—188°; 164—165°) angegeben werden. [illegible] bei diesem Keton ziemlich erschwert. Jedenfalls geht aber die Acetylgruppe in Parastellung zu [illegible], da, wie für das folgende isomere Keton nachgewiesen ist, letztere stärker orientierend wirkt als das Chlor. Dem Keton kommt daher folgende Konstitution zu:

Es kann daher auch bezeichnet werden als ein m-Chlor-p-äthoxy-acetophenon.

p-Chlorphenetolmethylketon.

Dieses Keton wurde wie das vorhergehende dargestellt. Behandelt man aber das Rohketon mit Natronlauge, so geht ein nicht unbeträchtlicher Teil in Lösung und dieser ist das nebenbei entstehende p-Chlorphenolmethylketon.

Das durch Behandeln mit Natronlauge von Oxyketon befreite Oxäthylketon wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt dann bei 83—84° (unkorr.). Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Natronlauge und verdünnten Säuren. Eine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

0,2538 gr Keton ergaben 0,1833 AgCl = 0,04577 Cl.

Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)ClCOCH_3$:

17,88% Cl. Gefunden: 17,93% Cl.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,2011 Keton lieferten 0,4425 gr CO_2 = 0,1207 C.
und 0,1003 H_2O = 0,01114 H.

Berechnet für obige Formel:

60,45%	C.	Gefunden: 60,02%	C.
5,54%	H.	5,54%	H.
17,88%	Cl.	17,93%	Cl.
16,13%	O.	(Rest) 16,13%	O.
100,00		99,62.	

p-Chlorphenetolmethylketoxim.

Das Oxim wurde nach mehrfach beschriebener Weise in stark alkalischer Lösung erhalten. Aus Alkohol krystallisiert es in feinen Nadeln, die eine verfilzte

Masse bilden, wie die isomere o-Chlorverbindung. Der Schmelzpunkt desselben ist 124° (unkorr.). Leicht löslich ist das Oxim in Alkohol, Äther, Chloroform, Alkalien und auch verdünnten Säuren. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1403 Oxim ergaben 0,0928 AgCl = 0,02304 Cl.

Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)ClCO(NOH)CH_3$:
16,63% Cl. Gefunden: 16,42% Cl.

Hydrazon des p-Chlorphenetolmethylketons.

Das in Eisessig gelöste Keton wurde mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Hydrazon mehrmals mit Wasser abgespült. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in hellgelben Blättchen erhalten, die sich aber schon nach kurzer Zeit bräunten. Der Schmelzpunkt derselben ist 121 bis 122° (unkorr.).

0,2503 Hydrazon ergaben 0,1262 AgCl = 0,03133 Cl.

Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)ClC(N\text{-}NHC_6H_5)CH_3$:
12,3% Cl. Gefunden: 12,5% Cl.

Oxydation des Chlorphenetolmethylketons mittelst Kaliumpermanganat.

Um den Stellungsnachweis für die Acetylgruppe im Keton zu liefern, versuchte ich dasselbe zu der entsprechenden Carbonsäure zu oxydieren und zwar mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Da auf 1 Mol. Keton 2 Mol. Sauerstoff zur Oxydation notwendig sind, gemäß folgender Gleichung:

$$C_6H_3(OC_2H_5)Cl\,CO\,CH_3 + 2O_2 = CO_2 + H_2O + C_6H_3(OC_2H_5)Cl\,COOH$$

und 2 Mol. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 3 Atome Sauerstoff abgeben, so waren demnach auf

3 Mol. Keton 8 Mol. $KMnO_4$ nötig, und der Oxydationsvorgang entspricht folgender Gleichung:

$$3C_6H_3(OC_2H_5)ClCOCH_3 + 8KMnO_4 = 3C_6H_3(OC_2H_5)ClCOOH + 8MnO_2 + |4K_2O + 3CO_2 + 3H_2O|$$
$$3K_2CO_3 + 2KOH + 2H_2O.$$

2 gr Keton wurden, nachdem sie fein zerrieben, in 100 ccm Wasser suspendiert, ein Stückchen Ätzkali zugefügt und dann die Lösung des Permanganates (4,5 gr zu 100 gr Wasser) nach und nach einlaufen lassen. Zum Schluß wurde noch so lange auf dem Dampfbade erwärmt, bis die Lösung farblos geworden war. Vom Braunstein wurde nun abfiltriert, dieser gut ausgewaschen, die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine Säure zurück, die aber keinen präzisen Schmelzpunkt hatte. Da hier der Äthyläther einer Chlorsalicylsäure zu erwarten stand, so suchte ich das Äthyl abzuspalten. Zu dem Zwecke wurde die Säure mit konz. Salzsäure einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt. Die resultierende Säure wurde dann in das Kalksalz verwandelt und dieses in wässeriger Lösung so lange gekocht, bis der Geruch nach Phenol, das bei dem Erhitzen mit Salzsäure als Nebenprodukt entstanden war, vollständig verschwunden war. Nach dem Filtrieren wurde die Säure durch verdünnte Salzsäure wieder ausgefällt. Sie hatte den Schmelzpunkt 167°. Ein Teil wurde der Sublimation unterworfen, wobei eine geringe Menge Zersetzung erlitt. Die sublimierte Säure schmolz bei 168°. In stark verdünnter, wässeriger Lösung gab sie mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Ihr Baryumsalz war in kaltem Wasser schwer löslich.

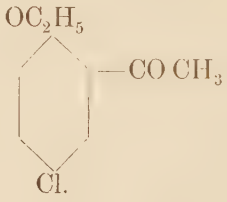
Es stimmen diese Daten mit den von Hübner, Brenken, Weiß[1], Beilstein und Hasse[2] bis auf einen Punkt überein. Sie alle geben das Baryumsalz der m-Chlorsalicylsäure als leicht löslich an, während

[1] Hübner, Brenken, Weiß. Be. 6, 174.
[2] Beilstein und Hasse. Be. 10, 2190.

dasjenige der von mir gefundenen Säure verhältnismäßig schwer löslich ist. Dagegen giebt Varnholt[1] dasselbe ebenfalls als schwer löslich an.

Ohne Zweifel ist hier die m-Chlorsalicylsäure entstanden. Die zweite noch mögliche Säure, die aus dem Keton durch Oxydation hätte entstehen können, wäre die o-Chlor-m-oxybenzoësäure ($C_6H_3\overset{2}{Cl}\cdot\overset{5}{OH}\cdot\overset{1}{COOH}$) gewesen. Dieselbe ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Daß dieselbe aber denselben Schmelzpunkt haben sollte, wie die isomere Chlorsalicylsäure, ist wohl kaum anzunehmen. Außerdem giebt nur die Salicylsäure mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine Färbung, nicht aber die m- und p-Oxybenzoësäure. Darnach wird auch nur die Chlorsalicylsäure eine solche Färbung geben und nicht ihre Isomeren.

Darnach kann als bewiesen angesehen werden, daß bei der Oxydation die m-Chlorsalicylsäure $C_6H_3\overset{2}{OH}\overset{5}{Cl}\overset{1}{COOH}$ entstanden ist und daß demnach die Acetylgruppe im Keton in Orthostellung zum Oxäthyl und in Metastellung zum Chlor getreten ist. Darum kommt dem Keton folgende Konstitutionsformel zu:



Man kann daher dieses Keton wieder bezeichnen als a. m-Chlor-o-äthoxy-acetophenon.

[1] Varnholt. J. p. Ch. N. F. 36, 21.

p-Chlorphenolmethylketon.

Bei der Darstellung des p-Chlorphenetolmethylketons entstand in beträchtlicher Menge ein in verdünnter Natronlauge löslicher Körper, der sich als p-Chlorphenolmethylketon erwies. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich das Keton aus seinen alkalischen Lösungen, wenn diese nicht zu konzentriert sind, blättrig aus. Auch aus Alkohol erhält man glänzende Blätter, deren Schmelzpunkt 57° ist (unkorr.).

Leicht löslich ist das Keton in Alkohol, Äther, Benzol, verdünnter Natronlauge; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Eine sehr stark verdünnte alkoholische Lösung giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine etwa bordeauxrote Färbung.

0,3628 gr Keton ergaben 0,3051 gr AgCl = 0,07573 Cl.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot CH \cdot Cl\,CO\,CH_3$:

20,82% Cl. Gefunden: 20,84% Cl.

Nach dem bei dem vorhergehenden Keton gelieferten Stellungsnachweis ist das Keton a. m-Chlor-o-oxyacetophenon $C_6H_3 \cdot \overset{2}{O}H \cdot \overset{5}{C}l(C\,O\,\overset{1}{C}H_3)$.

p-Chlorphenolmethylketoxim.

Das Oxim kann leicht auf folgende Weise erhalten werden:

Man löst das Keton in Alkohol, fügt die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat, als konzentrierte wässerige Lösung und die nötige Menge kohlensauren Natrons, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, zu und erwärmt einige Zeit. Man dampft den Alkohol ab und gießt das Re-

aktionsproduckt in Wasser, wodurch sich das Oxim abscheidet und nun aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt derselben ist 167° (unkorr.).

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol, Äther und verdünnter Natronlauge. Eine alkoholische Lösung giebt bei starker Verdünnung mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

0,1509 gr Oxim ergaben 0,1186 AgCl = 0,02948 Cl.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot C(NOH)CH_3$:
19,14% Cl. Gefunden: 19,54% Cl.

Hydrazon des p-Chlorphenolmethylketons.

Durch Lösen des Ketones in Eisessig, Zufügen der berechneten Menge Phenylhydrazin und kurzes Erwärmen wird das Hydrazon leicht erhalten. Ist der Eisessig durch Waschen entfernt, so krystallisiert man das Hydrazon aus Alkohol um.

Das Hydrazon ist in Alkohol schwer löslich und aus einer konzentrierten Lösung scheiden sich schön glänzende goldgelbe Blättchen ab. Aus verdünnten Lösungen scheiden sich dagegen derbere Krystalle aus. Der Schmelzpunkt desselben ist 172° (unkorr.).

I. 0,2481 Hydrazon ergaben 0,1384 AgCl = 0,03436 Cl.
II. 0,4349 » » 0,2394 » = 0,05943 Cl.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl\,C(N\text{-}OH\,C_6H_5)CH_3$:
13,63% Cl. Gefunden: I. 13,85% Cl.
II. 13,67% Cl.

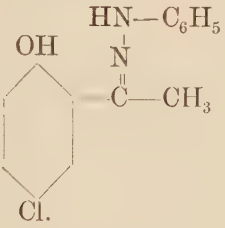
Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:
0,3827 gr Hydrazon lieferten 0,9032 CO_2 und 0,2463 C.
und 0,1806 H_2O = 0,02007 H.

Berechnet für obige Formel:
64,60% C. Gefunden: 64,36% C.
5,00% H. 5,24% H.

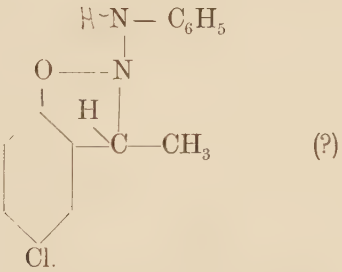
Es löst sich das Hydrazon im Gegensatz zu dem Keton und Oxim nicht in verdünnter Natronlauge auf

und eine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Auch ist das Hydrazon im Gegensatz zu den beiden Hydrazonen der verätherten Ketone außerordentlich beständig. Blättchen, wie Krystalle, bleiben beim Aufbewahren unverändert.

Es wäre deshalb nicht unmöglich, daß dem Hydrazon nicht die Formel



zukommt, sondern daß hier eine innere Salzbildung vor sich gegangen wäre und daß die Verbindung folgende Konstitution besitze:



(?)

Das Hydrazon reduziert Fehling'sche Lösung nicht, auch nicht beim Kochen. Erhitzt man es aber einige Zeit mit alkoholischer Salzsäure, so wird es wieder in seine Komponenten gespalten. Es giebt sich das dadurch zu erkennen, daß es nun, nach dem Alkalischmachen, Fehling'sche Lösung leicht reduziert.

Übersicht.

1. o-Chlortoluol und Benzoylchlorid bilden unter Vermittlung von Aluminiumchlorid ein Chlortoluphenon, in welchem die Benzoylgruppe in Parastellung zum Chlor steht. Bei der Behandlung des Ketons mit Hydroxylamin entstehen zwei isomere Oxime.

2. p-Chlortoluol und Benzoylchlorid geben unter denselben Bedingungen ein Chlortoluphenon, bei welchem die Benzoylgruppe in Orthostellung zum Chlor steht. Das Oxim existiert ebenfalls in zwei Isomeren.

3. Meta-Chlortoluol und Benzoylchlorid geben zwei isomere Ketone. Bei dem einen derselben steht die Benzoylgruppe in Parastellung, bei dem anderen in Orthostellung zum Chlor. Die Oxime existieren ebenfalls in je zwei Isomeren.

4. Ortho- und Para-Chlorphenetol geben mit Acetylchlorid unter geeigneten Bedingungen Methylketone. Die Acetylgruppe wird durch die Oxäthylgruppe orientiert. Als Nebenprodukte entstehen dabei Oxyketone.

Die Oxime aller der letzteren Ketone treten nur in einer Form auf.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, für das mir bewiesene Wohlwollen und die gütige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Auch den Herren Dr. Howitz und Dr. Vis danke ich für in liebenswürdigster Weise gewährten Rat.

Freiburg i. B. im November 1896.

Eugen Heyl.